

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293025

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 2001-097285

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.03.2001

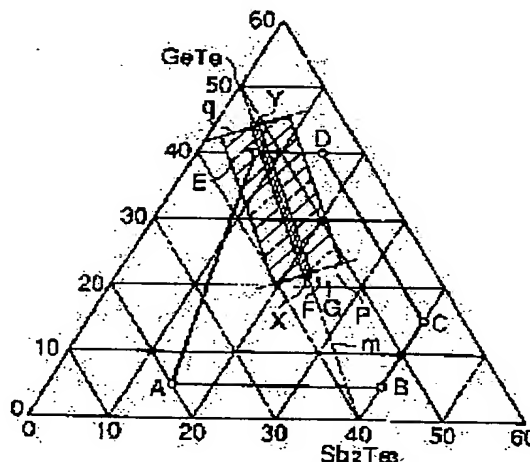
(72)Inventor : ASHIDA SUMIO
YUZUSU KEIICHIRO
ICHIHARA KATSUTARO
NAKAMURA NAOMASA
OMACHI NORITAKE

(54) PHASE CHANGE OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase change optical recording medium capable of realizing a sufficiently low cloth erasing even at a narrow track pitch with a sufficiently high EER.

SOLUTION: The phase change optical recording medium comprises a recording layer (4) containing Ge, Sb and Te as main components, and crystallization accelerating layers (31, 32) provided to be contacted with the layer (4). In this medium, a composition of the layer (4) satisfies predetermined conditions in a Ge-Sb-Te ternary phase diagram. The layer (4) contains the Ge, the Sb and the Te as main components and satisfies predetermined conditions in the Ge-Sb-Te ternary phase diagram, and a part of the Sb is replaced with Bi, or a part of the Ge is replaced with Sn.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-293025
(P2002-293025A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1		5 2 2 D 5 D 0 2 9
	5 2 2		5 2 2 A
			5 3 5 G
	5 3 5		5 3 8 F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-97285(P2001-97285)

(22)出願日 平成13年3月29日(2001.3.29)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 芦田 純生

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 柚須 圭一郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

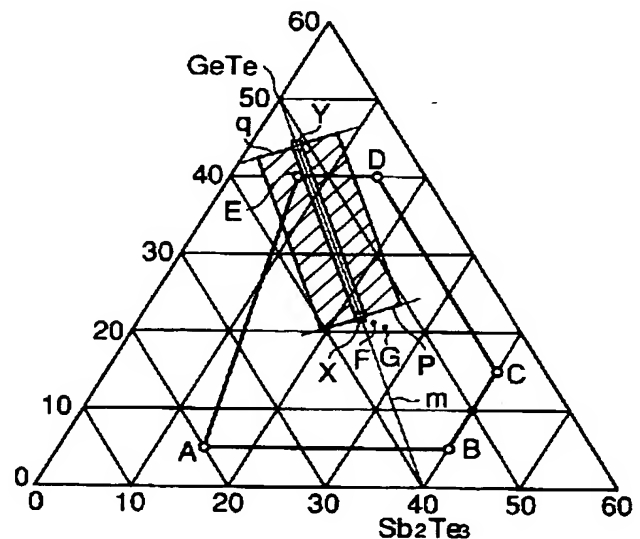
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 相変光光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 十分に高いEER、および狭トラックピッチでも十分に低いクロスイレースを実現することが可能な相変光光記録媒体を提供すること。

【解決手段】 Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層(4)と、前記記録層(4)に接して設けられた結晶化促進層(31、32)とを具備し、前記記録層(4)の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、所定の条件を満たすこと、また、Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層40を具備し、前記記録層40の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、所定の条件を満たすとともに、Sbの一部がBiで置換されるか、Geの一部がSnで置換されることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層と、前記記録層に接して設けられた結晶化促進層とを具備し、前記記録層の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、下記(1)、(2)および(3)の条件を満たすことを特徴とする相変化光記録媒体。

(1) GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもGeTe成分に富む側にあること、

(2) (GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にあること、

(3) 前記擬似二元合金組成線から垂直な方向に0.5原子%以上、5原子%以下、シフトした範囲にあること

【請求項2】Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層を具備し、前記記録層の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、下記(1)、(2)および(3)の条件を満たすとともに、Sbの一部をBiにより2原子%以上、15原子%以下、置換したことを特徴とする相変化光記録媒体。

(1) GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもGeTe成分に富む側にあること、

(2) (GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にあること、

(3) 前記擬似二元合金組成線から垂直な方向に0.5原子%以上、5原子%以下、シフトした範囲にあること

【請求項3】Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層を具備し、前記記録層の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、下記(1)、(2)および(3)の条件を満たすとともに、Geの一部をBiにより2原子%以上、20原子%以下、置換したことを特徴とする相変化光記録媒体。

(1) GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもGeTe成分に富む側にあること、

(2) (GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にあること、

(3) 前記擬似二元合金組成線から垂直な方向に0.5原子%以上、5原子%以下、シフトした範囲にあること

【請求項4】前記記録層に接して設けられた結晶化促進層を具備することを特徴とする請求項2または3に記載の相変化光記録媒体。

【請求項5】前記結晶化促進層が前記記録層の両面に接して設けられていることを特徴とする請求項1または4

に記載の相変化光記録媒体。

【請求項6】前記結晶化促進層は、GeN、GeON、CrO、SnO、SiN、SiON、NbN、TiON、ZrON、InON、およびカーボンからなる群から選ばれた1種からなることを特徴とする請求項1、4または5に記載の相変化光記録媒体。

【請求項7】前記結晶化促進層の膜厚は、1nm以上、15nm以下である、ことを特徴とする請求項1、4、5または6に記載の相変化光記録媒体。

10 【請求項8】光入射面側から順次、第1の干渉層、結晶化促進層、記録層、第2の干渉層、反射層を具備し、前記記録層の膜厚が5nm以上、30nm以下、前記第2の干渉層の膜厚が40nm以下、前記反射層の膜厚が50nm以上であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかの項に記載の相変化光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ビームを照射して情報の記録再生を行う相変化光記録媒体に関する。

20 【0002】

【従来の技術】光ビームを照射して情報の記録再生を行う光ディスクは、可搬型の大容量・高速アクセス・長寿命の記録媒体として、画像・音声ファイル、計算機用データファイル等に幅広く応用されており、今後ともその大容量化が期待されている。このような光ディスクの中でも、相変化光記録媒体は、オーバーライトが容易であること、繰返し記録回数が多いこと、光学系の構成が単純で、低価格の装置が製造しやすいこと、再生専用型光ディスクとの互換性が取りやすいこと、などの特長から、CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW等として実用化されている。

30

【0003】相変化光記録媒体の基本的な層構成は、光入射側から、第1干渉膜、記録膜、第2干渉膜、および反射膜からなる。干渉膜と反射膜は、媒体中での光の多重干渉を利用して非晶質状態と結晶状態の光学コントラストを助長する機能、記録膜の酸化を防止する機能、およびオーバーライト繰返しによる記録膜の劣化を防止する機能を担っている。このような相変化光記録媒体の基本構成の改良の一つとして、記録膜の上下に結晶化促進層を形成する技術が知られている。

40

【0004】相変化記録媒体の記録層には、カルコゲン化合物が用いられており、代表的にはGe-Sb-Teの金属化合物組成を中心とした組成の薄膜が使用されている。Ge-Sb-Teの好ましい組成範囲に関しては、特開昭62-209742号公報、及び「J. Appl. Phys. 69(5), pp. 2849-2856(1991)」に開示されている。

50

【0005】特開昭62-209742号公報には、Ge:5-40原子%、Sb:7-40原子%、Te:45-80原子%の範囲で好ましい組成範囲が示されてお

り、「J. Appl. Phys. 69 (5), pp. 2849-2856 (1991)」には、GeTeとSb₂Te₃の二つの金属間化合物を結ぶ擬二元合金組成線を中心とした組成範囲で、適度な結晶化温度と結晶化時間を得ることが出来ること、非晶質の安定性を表す活性化エネルギーは(GeTe)₂(Sb₂Te₃)の組成で良好な値を示すことが示されている。

【0006】ただし、これら2つの文献には、結晶化促進層に関する記述は全くなく、また、熔融再結晶化については言及されていない。

【0007】結晶化促進層に関する公知例としては、特開平10-275360号公報、及び「第10回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集pp. 85-90

(1998)」を挙げることが出来る。特開平10-275360号公報では、拡散防止層という表現で記録膜に隣接してGeN系の薄膜を形成する技術が示されているが、拡散防止層を用いた際に好適な記録膜の組成範囲については開示が無い。

【0008】また、「第10回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集pp. 85-90 (1998)」には、結晶化促進層という表現で記録膜の上下もしくは片側にGeN膜を配した実験結果が報じられている。GeN結晶化促進層を配した記録膜の組成としては、Ge₂Sb_{2.2}Te₅とGe₂Sb_{2.4}Te₅の二通りが開示されている。結晶化促進層を設けた効果として、結晶化パワーレベルの光をDC照射した際に消去率が向上すること、即ち、固相結晶化が促進されることが示されているが、熔融再結晶化については何ら開示が無い。

【0009】上述した様に、従来技術においては、結晶化促進層との組み合わせではないGeSbTeについて、良好な組成範囲が開示されているが、結晶化促進層と組合わせたGeSbTeについては、良好な組成範囲が不明確であると共に、結晶化促進層の作用効果に対する検討は不十分であった。

【0010】一方、上述した特開昭62-209742号公報、及び「J. Appl. Phys. 69 (5), pp. 2849-2856 (1991)」には、上記組成の一部にSnあるいはBiを加えた場合の作用・効果に関する記述も全くなく、また、固相結晶化速度、熔融結晶化速度とクロスイレースの相互関係については何ら言及されていない。

【0011】ここで、クロスイレースとは、隣接するトラックに記録を行うと、もとのトラックの記録が部分的に消えてしまう現象を指し、トラックピッチがレーザースポットサイズに比較して小さい場合に問題となる。従って、クロスイレースの解決が高密度記録実現のために重要である。

【0012】一方、GeSbTeSn系合金からなる記録膜に関する公知例としては、「第12回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集pp. 36-41」を挙げ

ることが出来る。この文献には、GeTe-Sb₂Te₃擬二元合金組成のひとつであるGe₄Sb₂Te₇合金に対してGeの一部をSnで置換したGe_{2.7}Sn_{1.3}Sb₂Te₇合金を用いることによって、Sn置換無しの場合に比較して消去比を向上させる技術が開示されている。しかし、熔融再結晶化については何ら開示が無く、クロスイレースについても言及されていない。

【0013】また、GeSbTeBi系合金記録膜の例は、特開平3-42276号公報、特開平8-321041号公報および特開平10-329422号公報に開示されており、特に、特開平3-42276号公報においては、Bi添加による結晶化速度向上効果が記述されている。ところが、これらの特許公報には、いずれも熔融再結晶化ないしクロスイレースに関する記述はなく、また、固相結晶化と熔融結晶化速度の差異に関しては何ら記述されていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来技術においては、結晶化促進層と組合わせない記録層を構成するGeSbTeについては、良好な組成範囲が開示されているが、結晶化促進層と組合わせたGeSbTeについては、良好な組成範囲が不明確であると共に、結晶化促進層の作用効果に対する検討は不十分であった。

【0015】また、従来技術においては、記録層を構成するGeSbTeSn系およびGeSbTeBi系について、ある程度好ましい組成範囲が開示されているが、固相結晶化・熔融再結晶化の区別と、各合金の組成の関係については、検討が不十分であり、クロスイレースと消去比を両立させた真に好適な組成範囲は知られていなかった。

【0016】本発明は、上記した従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、GeSbTe擬二元合金を基準とする組成と、熔融再結晶化との関連に注目し、最適な組成範囲を設定しようとするものである。

【0017】即ち、本発明の目的は、十分に高いEER、および狭トラックピッチでも十分に低いクロスイレースを実現することが可能な相変化光記録媒体を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、第1の発明は、Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層と、前記記録層に接して設けられた結晶化促進層とを具備し、前記記録層の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、下記(1)、(2)および(3)の条件を満たすことを特徴とする相変化光記録媒体を提供する。

【0019】(1) GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線

10

20

30

40

50

5

よりもGeTe成分に富む側にあること、(2) (GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にあること、(3) 前記擬似二元合金組成線から垂直な方向に0.5原子%以上、5原子%以下、シフトした範囲にあること

また、第2の発明は、Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層を具備し、前記記録層の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、下記(1)、(2)および(3)の条件を満たすとともに、Sbの一部をBiにより2原子%以上、15原子%以下、置換したことを特徴とする相変化光記録媒体を提供する。

【0020】(1) GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもGeTe成分に富む側にあること、(2) (GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にあること、(3) 前記擬似二元合金組成線から垂直な方向に0.5原子%以上、5原子%以下、シフトした範囲にあること

更に、第3の発明は、Ge、Sb、およびTeを主成分とする記録層を具備し、前記記録層の組成が、Ge-Sb-Te三元相図において、下記(1)、(2)および(3)の条件を満たすとともに、Geの一部をSnにより2原子%以上、20原子%以下、置換したことを特徴とする相変化光記録媒体を提供する。

【0021】(1) GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもGeTe成分に富む側にあること、(2) (GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点を通り、前記擬似二元合金組成線に垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にあること、(3) 前記擬似二元合金組成線から垂直な方向に0.5原子%以上、5原子%以下、シフトした範囲にあること

第2および第3の発明に係る相変化光記録媒体において、記録層に接して結晶化促進層を設けらることが出来る。第1～第3の発明に係る相変化光記録媒体において、結晶化促進層は、記録層の両面に接して設けることが出来る。

【0022】これらの場合、結晶化促進層は、GeN、GeON、CrO、SnO、SiN、SiON、NbN、TiON、ZrON、InON、およびカーボンからなる群から選ばれた1種からなるものとして出来る。また、結晶化促進層の膜厚は、1nm以上、15nm以下であることが望ましい。

【0023】以上の第1～第3の発明に係る相変化光記録媒体において、光入射面側から順次、第1の干渉層、結晶化促進層、記録層、第2の干渉層、反射層を具備

6

し、前記記録層の膜厚が5nm以上、30nm以下、前記第2の干渉層の膜厚が40nm以下、前記反射層の膜厚が50nm以上である構成とすることが出来る。

【0024】以下、第1～第3の発明に係る相変化光記録媒体について、より詳細に説明する。最初に、第1の発明に係る相変化光記録媒体について説明する。

【0025】本発明者等は、各種の結晶化促進層と組合わせた場合に最適な記録膜の組成範囲について検討した結果、従来、結晶化促進層が無い場合に良好と見なされていた擬似二元合金組成線上では、熔融再結晶化が過度に顕著になり、クロスイレーズ(X-E)特性を損ねることを見出した。また、従来、結晶化促進層との組合わせた検討されていた組成においても、やはり熔融再結晶化が過度に顕著になり、クロスイレーズ(X-E)特性を損ねることを見出した。

【0026】結晶化促進層と組合わせた場合に好適なGeSbTe膜の組成範囲は、上述した、熔融再結晶化が過度には進行せずに、かつ固相結晶化の促進効果が保持される組成範囲であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0027】図4は、GeSbTe三元相図上において、本発明に係る記録媒体の記録層を構成するGeSbTeの組成範囲と、従来の記録媒体の記録層を構成するGeSbTeの組成を示したものである。

【0028】図4に示すGe-Sb-Te三元相図において、斜線を施した矩形領域は、本発明に係る記録層を構成するGeSbTeの組成範囲を示す。この組成範囲は、GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線m上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点Xを通り、擬似二元合金組成線mに垂直な直線pよりもGeTe成分に富む側にあるとともに、(GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点Yを通り、擬似二元合金組成線mに垂直な直線qよりもSb₂Te₃成分に富む側にあり、かつ擬似二元合金組成線mから垂直な方向に0.5原子%から5原子%シフトした範囲である。

【0029】上述したように、特開昭62-209742号公報には、図4に示すA-B-C-D-Eの内部の組成範囲が、結晶化促進層を持たないGeSbTeでは好適であることが示されている。但し、特開昭62-209742号公報には、本発明に係る熔融再結晶化及びクロスイレースに関する開示は皆無であり、本発明に係るEERに関連する記載は、Te₆₅Ge₁₅Sb₂₀の組成、即ち、本発明に係る記録媒体の記録層の組成範囲外の組成についてのみ開示されている。

【0030】結晶化促進層と組合わせた例は、図4に示す、相変化シンボpp. 85-90(1998)で示した二点F、Gであり、これらの点は、本発明に係る記録媒体の記録層の組成範囲外にある。

【0031】第1の発明に係る記録媒体において、結晶化促進層としては、GeN、GeON、CrO、Sn

10

20

30

40

50

O, SiN, SiON, NbN, TiON, ZrON, InON, 等の窒化物、酸化物、酸窒化物、及び、カーボン系薄膜を用いることが出来る。

【0032】結晶化促進層は、記録膜の片側にのみ存在しても良いが、両主面上に形成するのが好ましい。更に、優れた熔融再結晶化の抑制効果と固相結晶化の促進効果を両立する上では、上述した各膜厚構成の、急熱急冷型の膜構造とすることが好ましい。

【0033】結晶化促進層の膜厚は、好ましくは1nm以上、15nm以下、より好ましくは1nm以上、10nm以下、最も好ましくは1nm以上、5nm以下である。結晶化促進層の膜厚が15nmを越えると、急熱急冷型の膜構造の設計がしにくくなり、1nm未満では、記録層の結晶化を促進する効果が希薄となる。

【0034】次に、第2および第3の発明に係る相変化光記録媒体について説明する。本発明者等は、従来、消去比が高く、繰り返しオーバーライト特性にすぐれているとされてきたGeSbTe記録膜の組成範囲を検討した結果、最も結晶化時間が短く、消去比が高められる擬二元合金組成線上の組成では、クロスイレース特性を損ねることを見出した。

【0035】そこで、上述のように、擬二元系組成線から垂直な方向にシフトした組成のGeSbTe合金からなる記録層を使用すると、クロスイレースが大幅に向上することを見出した。その原因を検討したところ、GeSbTe合金の組成の、擬二元組成線からのシフト量が熔融結晶化速度に大きく関連していることが判明した。

【0036】しかし、その一方で、組成シフトにより消去比が急激に悪化した。従って、GeSbTe記録層材料においては、擬二元系組成から組成をシフトすると、熔融再結晶化が抑制される一方、固相結晶化も抑制されてしまうことが判明した。換言すれば、GeSbTe三元合金において、擬二元組成線の線上組成と垂直方向に組成をシフトしただけでは、熔融結晶化速度と固相結晶化速度を独立に制御することが出来なかった。

【0037】そこで、組成を擬二元組成線の線上からシフトした上で、更にSbの一部をBiで、あるいはGeの一部をSnで置換したところ、クロスイレースが悪化せず、消去比が元に戻り、クロスイレースと消去比を両立できることが判明した。すなわち、擬二元系からの組成シフトで熔融再結晶化が抑制され、かつSbの一部をBiで、またはGeの一部をSnで置換することにより、固相結晶化が促進されることが判明した。

【0038】ここで、第2の発明におけるGeSbTe系合金の組成範囲を、公知例との関連で詳細に説明する。図8は、GeSbTe三元相図上で、第2の発明に係るGeSbTeBi合金のベースとなるGeSbTe合金の組成範囲を示すもので、図4に示す、第1の発明におけるGeSbTe系合金の組成範囲と同様である。図中、ハッチングを施した部分が、第2の発明に係る、

Sbの一部をBiで置換する前のGeSbTeの組成範囲である。

【0039】特開昭62-209742号公報には、GeSbTeのみからなる合金を対象に、図8に示すA-B-C-D-E内部の組成範囲が好適であることが開示されている。但し、本発明に関連する熔融再結晶化及びクロスイレースに関する開示は皆無であり、本発明に関連する消去比に関しては、Te₆₅Ge₁₅Sb₂₀の組成、即ち、本発明で用いる組成範囲外の組成についてのみ開示されている。

【0040】GeSbTe三元合金の固相結晶化速度は、GeTe-Sb₂Te₃擬二元系線m上およびその付近の組成において調べられており、「Jpn. J. Appl. Phys. vol. 26 (1987) suppl. 26-4, p. 61」に開示されている。同文献によると、線m上で組成を変えても、固相結晶化速度はあまり変わらないが、線上組成から垂直方向に組成シフトすることにより、固相結晶化速度が急激に遅くなるとされている。

【0041】しかし、同文献には、熔融再結晶化速度に関する記述はない。本発明者らは、固相結晶化速度だけでなく、熔融結晶化速度も組成シフトにより低下し、クロスイレース改善に効果的であることを見出した。

【0042】置換量は、2原子%以上、15原子%以下であり、好ましくは、4原子%以上、8原子%以下である。

【0043】GeSbTeBi合金記録膜の好適組成は、特開平3-42276号公報、特開平8-321041号公報（および特開平10-329422号公報）に開示されており、特に、特開平3-42276号公報においては、Bi添加による結晶化速度向上効果が記述されている。ところが、上記の公知文献においては、いずれも熔融再結晶化ないしクロスイレースに関する記述はなく、また、固相結晶化と熔融結晶化速度の差異に関する記述はない。

【0044】さらに、上記公知文献に例示されている組成を、Sbの一部をBiで置換した形、すなわちGe_x(Sb_aBi_{1-a})_yTe_zと換算した組成比x:y:zを、図8の三元相図上にプロットした場合、いずれも擬二元系組成線から大きく離れた組成であり、クロスイレースの点では有利であるが、消去比で劣る領域にあることが判明した。

【0045】図8中、黒丸は特開平8-321041号公報、白丸は特開平10-329422号公報、三角は特開平3-42276号公報の実施例から、上記の計算法に従いプロットした点であって、本発明で用いる範囲である同図のハッチング部分に含まれない。R点のみはハッチング範囲に含まれるが、Bi置換量が本発明に係る範囲に含まれない。

【0046】次に、図9は、GeSbTe三元相図上

で、第3の発明に係る記録媒体の記録層を構成する GeSbTeSn 合金を、 $(\text{Ge}_a\text{Sn}_{1-a})_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ の形で表したものである。図中、ハッチングを施した部分が第3の発明に係る組成範囲であり、第1および第3の発明における組成範囲と同様である。

【0047】 GeSbTeSn 合金記録層の公知例である「第12回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集 pp. 36-41」には、 $\text{Ge}_{2.7}\text{Sn}_{1.3}\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 合金（図9において、Sで示す）が推奨されているが、熔融再結晶化とそれにとまなうクロスイレースについての開示は無い。 Ge-Sb-Te 三元相図において、 GeTe と Sb_2Te_3 とを結ぶ擬二元合金組成線 m 上の組成において Ge の一部を Sn で置換した組成は、消去比の上で好ましいが、クロスイレースは十分でなく、擬二元合金組成線 m からシフトした組成を基本に、 Ge の一部を Sn で置換することが重要であることが第3の発明の趣旨である。

【0048】置換量は、2原子%以上、20原子%以下であり、好ましくは、4原子%以上、8原子%以下である。

【0049】このように、 GeSbTeSn ないし GeSbTeBi 合金記録膜の組成を適正にすることで、熔融再結晶化が過度には進行せず、かつ固相結晶化の促進効果が保持されることが明確になり、第3の発明に至ったものである。

【0050】第2および第3の発明には、上述した基本構成のほか、第1の発明におけるように、記録膜上および／または記録膜下に、結晶化促進層として、 GeN 、 GeON 、 CrO 、 SnO 、 SiN 、 SiON 、 NbN 、 TiON 、 ZrON 、 InON 、等の窒化物、酸化物、酸窒化物及び、C系薄膜を付加してもよく、その場合さらに固相結晶化が促進される。

【0051】なお、第2および第3の発明において、更に優れた熔融再結晶化の抑制効果と固相結晶化の促進効果を両立する上では、急熱急冷型の膜構造に本発明を適用するのが良いことは、第1の発明と同様である。

【0052】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の第1の実施形態に係る相変化光記録媒体を示す断面図である。図1において、基板1上には、第1の干渉層21、第1の結晶化促進層31、記録層4、第2の結晶化促進層32、第2の干渉層22、反射層5が、順次形成されている。

【0053】基板1としては、トラッキンググループの設けられたポリカーボネイト基板を用いた。クロスイレースの評価を厳しく行う目的で、トラックピッチは $0.35\mu\text{m}$ とした。第1の干渉層21、第2の干渉層22としては、 ZnS-SiO_2 を用いた。第1の干渉層21および第2の干渉層22の膜厚は、記録層4が結晶状

態にある時と非晶質状態にある時の光学コントラスト比が大きくなる値に設定したが、コントラスト比が75%以上の範囲で幾つか変化させた。

【0054】結晶化促進層31、32としては、前記した膜材料の中から選定した。膜厚は $2-10\text{nm}$ の間で変えた。記録層3としては、 GeSbTe 三元系の薄膜を用い、組成をパラメータにして幅広い範囲で細かく変えながら、膜厚も幾通りかに変えた。反射膜5としては、 AgPdCu を用い、膜厚は幾通りかに変えた。

【0055】干渉層21、22としては、 ZnS-SiO_2 の代わりに、 Te-O 、 Si-N 、 Al-O 、 Al-N 等を使用する事も可能であり、また、結晶化促進層31、32と同一の材料にすることも可能である。記録膜4は主成分が GeSbTe で有れば良く、 Bi 、 Sn 、 Co 、 N 等が添加されていても良い。反射膜5も AgPdCu 以外に、 AlTi 、 AlMo 等を用いても、同等の効果が得られる。

【0056】各層の形成は、スパッタ法で実施し、成膜後、対向基板と貼り合せ、記録層を初期結晶化した後に、記録実験に供した。記録実験は、波長 405nm 、 $\text{NA}:0.65$ の評価系を用いて実施した。線速としては 8m/s を選んだ。

【0057】実験方法としては、まず、マーク長が $0.25\mu\text{m}$ の単一周波数の信号マーク列を記録して 45dB 以上の CNR 値が得られていることを確認した後、 $0.92\mu\text{m}$ の単一周波数のマーク列をオーバライト (OW) $\rightarrow 0.25\mu\text{m}$ マーク列を OW と十回の OW を繰返した後、 $0.92\mu\text{m} \rightarrow 0.25\mu\text{m}$ の OW における、 $0.25\mu\text{m}$ のキャリアレベルと $0.92\mu\text{m}$ のキャリアの消え残りの差（有効消去比： EER ）を調べた。

【0058】次に、隣接する二つのトラックに $0.92\mu\text{m}$ のマーク列を10回 OW し、隣接マークに記録する前の中心トラック上の $0.25\mu\text{m}$ のキャリアレベルと両隣接 OW 後の中心トラックの $0.25\mu\text{m}$ のキャリアレベルの差（クロスイレース）を調べた。

【0059】記録特性の評価結果について説明する前に、本発明の効果に関するクロスイレースについて説明する。トラックピッチをレーザスポットの全半値幅 (FWHM) 付近にまで狭くした場合、隣接トラックに記録することによってマークの一部が消去される現象がクロスイレースである。クロスイレースの原因は、第1に、隣接トラックに記録する際にレーザビーム端部がトラック上に掛かり、直接加熱されるためであり、第2に、隣接トラックを加熱した場合、面内方向の熱拡散によってトラック端部が昇温されるためであり、第3に、熔融再結晶化するためである。

【0060】本発明は、以上の三つの原因の中で、特に、三番目の熔融再結晶化の問題を解決するものである。図2は、熔融再結晶化の様子を模式的に示す図であ

り、 W_m はマークの幅、 W_c は溶融幅をそれぞれ示す。また、図3は、溶融再結晶化のメカニズムを説明するための図であり、縦軸は確率分布 P 、横軸は記録層の温度 T をそれぞれ示す。

【0061】図3において、 T_x は結晶化温度、 T_m は融点、 N は結晶核生成頻度、 G は結晶成長頻度をそれぞれ示している。相変化記録の原理から、記録時には記録層を融点以上に昇温して溶融し、急冷して室温にランダムな非晶質状態をもたらす。消去時（結晶化時）には記録層を融点未満、結晶化温度以上に昇温し、徐熱徐冷することで、非晶質マークを秩序ある結晶状態に変化させる。

【0062】溶融再結晶化は、記録過程においてもその冷却時に結晶化可能な温度領域を通過するために起こる現象である。溶融再結晶化には、特に、図3に示す G 、即ち結晶成長頻度が関与しており、 G が融点付近で最大の確率を示すことに起因して、融点直下付近の温度を記録層が通過する際に、溶融部の周囲にある結晶部から溶融部（マーク中心部）に向けて結晶成長する。

【0063】ここで、良好なCNR値を得るためには、ある程度の大きさのマーク幅が必要であり、これはレーザスポットのFWHM程度の大きさである。前記した融点直下での結晶成長が著しい場合、適切な大きさのマーク幅を得るためには、マーク幅よりも広い領域を溶融させなければならない。

【0064】本発明に係る結晶化促進層を用いた場合には、図3に示す N 、 G をともに助長するために、記録膜の組成の選定に不備がある場合、かなり広い領域を溶融しないと所定の幅のマークを得ることが出来ず、狭トラックピッチでは、クロスイレースが問題となる。

【0065】図3は、クロスイレースが大きい場合の例を示したものであるが、記録光照射により、先ず図2における W_c で示した領域が溶融し、冷却過程において W_c から W_m に向かって溶融再結晶化が進展し、最終的に W_m の幅のマークが記録されることを示している。このように、 W_c と W_m の差が大きい場合には、所定のCNRを得ようとすると、クロスイレースが顕著になり、トラックピッチを詰めることが困難となる。結晶化促進層を用いた場合において、 W_c と W_m の差を少なくし、クロスイレースを抑制する上では、本発明に従って記録層の組成を適切に選定することが重要となる。

【0066】一方、消去時（結晶化時）には、記録層を融点未満、結晶化温度以上の温度域に比較的長い時間保持して結晶化する。この過程においては、図3に示す N の高い温度帯に記録媒体が保持される時間が長いこと、 N が大きいことが重要である。

【0067】本発明は、 N を高い値に保持するために記録層に接して結晶化促進層を配置し、 N の高い状態においても G を選択的に低下させることが可能な記録膜の組成範囲を規定している。これにより、主に N に支配され

るEERを高い値に保持したまま、主に G に支配されるクロスイレースを十分に低い値に抑えることが出来るのである。

【0068】本発明の第1の実施形態においては、図1に示す構造において、第1の干渉膜21の膜厚を40～60nm、第1と第2の結晶化促進層31、32の膜厚を5nm、記録層4の膜厚を15～20nm、第2の干渉膜22の膜厚を10～20nm、反射膜5の膜厚を100～150nmとしてディスクを試作し、前記した評価機で記録実験を行った。また、比較用に、結晶化促進層を形成しない従来のディスクも幾通りか作成した。

【0069】各層の材料としては、本実施形態では、干渉膜21、22を $ZnS-SiO_2$ 、記録層4を本発明及び比較例の組成を有する $GeSbTe$ 、結晶化促進層31、32を GeN 、反射膜5を $AgPdCu$ とした。記録層4の組成は、スパッタリングターゲットの組成を変えることにより調整し、別途、記録層単層のサンプルを作成して、ICP法により組成の分析を行った。本発明における組成とは、ICP法による分析組成であるが、ターゲット組成との差異は0.2原子%以内であった。

【0070】次に、図4に示す本発明に係る記録層を構成する $GeSbTe$ の組成範囲を導出するための、記録実験の結果について説明する。

【0071】図5は、擬似二元合金組成の $Ge_{40}Sb_{8}Te_{52}$ （擬似二元の表記では $(GeTe)_{40}-(Sb_2Te_3)_4$ ）を基準に、擬似二元合金組成線に垂直な方向に組成をシフトさせていった場合の、シフト量とEERおよびクロスイレース（ $X-E$ ）の関係を示す図である。組成のシフトは、図4において擬似二元合金組成線 m から右上の方向（+）と左下の方向（-）の両方で行い、+方向-方向共に同等の結果を得た。図5では、煩雑を避ける為、+方向へシフトさせた場合のみを示している。

【0072】図5において、横軸はシフト量（原子%）、縦軸はEER（dB）およびクロスイレース（dB）を示す。図5において、曲線Aは、本発明の結晶化促進層を有する記録媒体のEER、曲線Bは、本発明の結晶化促進層を有する記録媒体のクロスイレース、曲線Cは、従来技術に関わる結晶化促進層を有さない記録媒体のEER、曲線Dは、従来技術に関わる結晶化促進層を有さない記録媒体のクロスイレースを各々示している。

【0073】本発明の結晶化促進層を有する記録媒体においては、シフト量が0.5原子%未満の領域では、EERは良好な値を示すものの、クロスイレースは不十分な値を示し、シフト量が5原子%を上回ると、クロスイレースは良好な値を示すものの、EERは不十分な値を示している。これらのことから、本発明が規定するシフト量が0.5～5原子%の範囲において、EER、クロ

スイレース共に良好な値を示すことが判る。

【0074】一方、従来技術の結晶促進層を有しない記録媒体においては、擬似二元合金組成から組成を僅かでもシフトすると、クロスレースは結晶化促進層を有する場合よりも急峻に良好な値に低下するものの、同時にEERも急峻に低下してしまい、実用的な特性が得られないことが判る。即ち、従来の結晶化促進層を有しない記録媒体では、擬似二元合金組成線m上の極く近傍の組成で、かつトラックピッチが図2に示すWcよりも広く設定されている場合にのみ、実用に供し得る特性を示すことが判る。

【0075】このような従来の記録媒体の振る舞いは、以下のように説明することが出来る。即ち、擬似二元合金組成線m上では、特に結晶化促進層を用いない場合でも、図3に示す核生成頻度N、結晶成長頻度G共に大きく、EERも大きい、狭トラックピッチではクロスレースも大きい。結晶促進層を設けず組成をシフトした場合には、図3に示すN、G共に急激に低下して、クロスレースは急峻に改善されるものの、同時にEERも急激に劣化する。

【0076】一方、本発明におけるように結晶化促進層を用いた場合、擬似二元合金組成線mからのシフトに従って、先ずGが選択的に低下してクロスレースを改善するが、Nは結晶化促進層の作用効果により高い値を保持するので、EERも良好な値を維持する。シフト量が過大(>5原子%)になった場合には、最早結晶化促進層の作用効果ではNの低下を抑制出来なくなり、EERが低下する。

【0077】次に、組成シフトの基準となる擬似二元合金組成線m上でのGeTeとSb₂Te₃の比率を種々変えながら、各々の擬似二元組成に対するシフト量を変えて同様の実験を行った。結晶化促進層を有する記録媒体において、シフト量4原子%でのGeTe組成比に対するEER、クロスレースを図6にまとめて示す。

【0078】図6から、GeTe比が22.2原子%未満の領域、言い換えればGe₂Sb₂Te₅よりもSb₂Te₃が多い組成領域では、EERは良好な値を示すが、クロスレースが不十分であること、GeTe比が45原子%を超える領域では、クロスレースは低い良好な値を示すが、EERが低下し、不十分な値となることが判る。

【0079】この理由は、GeTe比が22.2原子%未満では、組成を擬似二元合金組成線mからシフトさせてもGを低く抑えることが出来なくなったため、およびGeTeが45原子%を超えると、結晶化促進層を用いてもNを高い値に保持することが出来なくなったためと考えられる。

【0080】本発明の規定する、GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬似二元合金組成線m上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点Xを通り、擬似二元合金組成線mに

垂直な直線pよりもGeTe成分に富む側にあり、かつ(GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点Yを通り、擬似二元合金組成線mに垂直な直線qよりもSb₂Te₃成分に富む側にある組成領域において、適切なシフト量を有する範囲でのみ、良好なEERと、狭トラックピッチでも十分に低いクロスレースとを両立させることが出来ることがわかる。なお、図6では、シフト量が4原子%の場合を例示したが、シフト量が0.5~5原子%の範囲内において、図6と同等の結果が得られた。

【0081】以上の第1の実施形態では、記録層4の両側に結晶化促進層31、32を設けた例について説明したが、核生成頻度向上により消去率を改善する上では、記録層4を成膜する際に記録層4の下側に配される方のみ結晶化促進層31を設けても、両側に設けたのと同様の効果を得ることが出来る。記録層4を成膜する際に下側に配される方とは、例えば、図1に示す記録媒体の構成のように、基板1上に第1の干渉層21、記録層4、第2の干渉層22、反射層5の順番で成膜し、基板側から光を照射して録再動作を行う形態では、第1の干渉層21と記録層4の間を意味し、基板1上に、反射層、第2の干渉層、記録層、第1の干渉層の順番に成膜し、第1の干渉層側から光を入射して録再を行う形態では、第2の干渉層と記録層の間を意味する。

【0082】このように、結晶化促進層は、記録層の片側だけに設けても、本発明の作用効果を得ることは可能である。しかし、両側に設けた方が、例えばオーバーライト繰返し耐性を向上させる上では好ましい。

【0083】次に、本発明の第2の実施形態について説明する。

【0084】図7は、本発明の第2の実施形態に係る相変化光記録媒体の構成を示す断面図である。図1において、基板1上には、第1の干渉層21、第2干渉層22、記録層40、反射層5が順次積層されている。

【0085】基板1、第1の干渉層21、第2干渉層22、および反射層5の材質、膜厚等は、第1の実施形態に係る相変化光記録媒体と同様であり、その説明は省略する。

【0086】記録層40としては、GeSbTeSnおよびGeSbTeBi四元合金の2種類の薄膜を用い、組成をパラメータにして幅広い範囲で細かく変化させながら、膜厚も幾通りかに変化させた。

【0087】各層の形成はスパッタ法で行い、成膜後、対向基板と貼り合せ、記録層を初期結晶化した後に、記録実験に供した。記録実験は、波長405nm、NA:0.65の評価系を用いて実施した。線速としては8m/sを選んだ。

【0088】実験方法は、第1の実施形態で用いたのと同様の方法で行った。

【0089】本実施形態においても、図3を参照して説明したことと同様のことが言える。即ち、相変化記録の

原理から、記録時には記録層を融点以上に昇温して熔融し、室温に急冷してランダムな非晶質状態をもたらす。消去時（結晶化時）には記録層を融点未満、結晶化温度以上に昇温し、徐熱徐冷することで、非晶質マークを秩序ある結晶状態に変化させる。

【0090】熔融再結晶化は、記録過程においてもその冷却時に結晶化可能な温度領域を通過するために生ずる現象である。熔融再結晶化には、特に、図3に示すG、即ち結晶成長頻度が関与しており、Gが融点付近で最大の確率を示すことに起因して、融点直下付近の温度を記録層が通過する際に、熔融部の周囲にある結晶部から熔融部（マーク中心部）に向けて結晶成長する。

【0091】ここで、良好なCNR値を得るためには、ある程度の大きさのマーク幅が必要であり、これはレーザスポットのFWHM程度の大きさである。上述した融点直下での結晶成長が著しい場合、適切な大きさのマーク幅を得るためには、マーク幅よりも広い領域を熔融させなければならない。

【0092】本実施形態の範囲外の擬二元系合金GeSbTe記録層を用いた場合には、図3に示すN、Gをもとに助長するために、記録膜の組成の選定に不備がある場合、かなり広い領域を熔融しないと所定の幅のマークを得ることが出来ず、狭トラックピッチではクロスイレースが問題となる。

【0093】一方で、消去時（結晶化時）は、記録層を融点未満、結晶化温度以上の温度域に比較的長い時間保持して結晶化する。この過程においては、図3に示すNの高い温度帯に媒体が保持される時間が長いために、Nが大きいことが重要である。本実施形態では、Nを高い値に保持するために、GeSbTeBi合金を用い、Nの高い状態においてもGを選択的に低下させることが可能な記録膜の組成範囲を規定している。これにより、主にNに支配される消去比ないしEERを高い値に保持したまま、主にGに支配されるクロスイレースを十分に低い値に抑えることが出来るのである。

【0094】本発明の第2の実施形態においては、図7に示す構造で、各層厚は、第1の実施形態と同様としてディスクを試作し、上述した評価機で記録実験を行った。また、比較用に記録層組成のBi置換を行わない従来技術のディスクも幾通りか作成した。その場合も、材料・膜厚は本実施形態と同一とし、記録層をGeSbTeとした。

【0095】記録層の組成は、スパッタリングターゲットの組成で調整し、別途、記録層単層のサンプルを作成して、ICP法により組成の分析を行ったことも、第1の実施形態と同様である。本発明に係る合金における組成は、ICP法による分析組成であるが、ターゲット組成との差異は0.2原子%以内であった。

【0096】次に、図8に示す組成範囲を導出するための、記録実験の結果について説明する。ここでまず、シ

フト量を次のように定義する。GeSbTe三元合金の場合、擬二元合金組成（直線m）をシフト量0%の基準組成とし、この基準組成を起点に擬二元合金組成線mに垂直に組成シフトさせ、シフト後の組成と擬二元系組成線mとの距離を相図上の元素組成軸と同一のスケールでよみとった値をシフト量とする。

【0097】GeSbTeBi合金の場合は、上記三元合金のSbの一部をBiで置換するものであるが、その場合も、シフト量は置換前の組成における値を使用する。図10は、擬二元合金組成線mからのシフト量とEER、クロスイレースとの関係を示す図である。組成のシフトは、図8において、擬二元合金組成線mから右上の方向（+）と左下の方向（-）の両方で行い、+方向・-方向共に同等の結果を得た。図10では、煩雑を避けるため、+方向へシフトさせた場合のみを示してある。

【0098】図10において、横軸はシフト量、縦軸はEER、クロスイレースを示し、折れ線Aは、本実施形態に係るGeSbTeBi合金記録膜を使用した記録媒体のEER、折れ線Bは、本実施形態に係るGeSbTeBi合金記録膜を使用した記録媒体のクロスイレース、折れ線Cは、従来技術のGeSbTe記録膜を使用した記録媒体のEER、折れ線Dは、従来技術のGeSbTe記録膜を使用した記録媒体のクロスイレースを各々示している。

【0099】ここで、シフト量0%の基準組成をGe₄₀Sb₈Te₅₂とし、擬二元組成線mからシフトさせたGeSbTe三元合金が、図10の折れ線C、Dに対応する。また、Ge₄₀Sb₈Te₅₂のSbを全体の4原子%だけBiで置換したGe₄₀Sb₄Te₅₂Bi₄組成を基準とし、Biを4原子%固定してシフト量を変えた結果が、折れ線A、Bに対応する。

【0100】本実施形態に係るGeSbTeBi合金記録膜を使用した記録媒体においては、シフト量が0原子%の場合でもGeSbTe三元合金の場合に比較してEERおよびクロスイレースともに良好である。しかし、0.5原子%以上のシフト量では、EERが変わらないままクロスイレースがさらに改善された。ところがシフト量が5原子%を上回ると、クロスイレースは良好な値を示すものの、EERは不十分な値を示した。従って、シフト量0.5～5原子%の範囲において、EER、クロスイレース共に良好な値を示すことが判る。

【0101】一方、従来技術のGeSbTe記録膜を使用した記録媒体においては、擬二元合金組成から組成を僅かでもシフトすると、EERが急峻に低下してしまい、実用的な特性が得られないことが判る。即ち、従来の組成の記録層を用いた記録媒体では、擬二元合金組成線m上の極く近傍の組成で、かつトラックピッチが図3に示すWcよりも広く設定されている場合にのみ、実用に供し得る特性を示すことが判る。

【0102】このような従来の記録媒体の振る舞いは、

以下のように説明することが出来る。即ち、擬二元合金組成線m上では、特にGeSbTe記録膜を使用した場合でも、図3に示す核生成頻度N、結晶成長頻度Gが共に大きく、EERも大きい、狭トラックピッチではクロスイレースも大きい。GeSbTe記録膜を使用し、組成を擬二元系組成線mからSb成分に富む側にシフトした場合、図3に示すN、Gが共に急激に低下して、クロスイレースは急峻に改善されるものの、同時にEERも急激に劣化する。

【0103】一方、本実施形態におけるように、GeSbTeBi記録膜を使用した場合、擬二元系組成線mからのシフトに従って、先ずGが選択的に低下してクロスイレースが改善されるが、NはBi置換の作用効果により高い値を保持するので、EERも良好な値を維持する。シフト量が過大(>5原子%)になった場合には、最早Bi置換の作用効果ではNの低下を抑制出来なくなり、EERが低下する。

【0104】次に、シフトの基準となる擬二元合金組成線m上でのGeTeとSb₂Te₃の比率を色々変えながら、各々の擬二元組成に対するシフト量を変えて同様の実験を行った。GeSbTeBi記録膜を有する記録媒体において、シフト量1.5原子%でのGeTe組成比に対するEER、クロスイレースを図11にまとめて示す。

【0105】図11から、GeTe比が22.2原子%未満の領域、言い換えればGe₂Sb₂Te₅よりもSb₂Te₃が多い組成領域では、EERは良好な値を示すがクロスイレースが不十分な事、GeTe比が45原子%を超える領域では、クロスイレースは低い良好な値を示すが、EERは不十分な値であることが判る。

【0106】この理由は、GeTe比が22.2原子%未満では、組成を擬二元合金組成線mからシフトさせても、Gを低く抑えることが出来なくなったため、およびGeTeが45原子%を超えると、Bi置換を行ってもNを高い値に保持することが出来なくなったためと考えられる。

【0107】本発明の規定する、GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬二元合金組成線m上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点を通り、擬二元合金組成線mに垂直な直線よりもGeTe成分に富む側にあり、かつ(GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)2点を通り、擬二元合金組成線mに垂直な直線よりもSb₂Te₃成分に富む側にある組成領域において、適当なシフト量を有する範囲でのみ、良好なEERと、狭トラックピッチでも十分に低いクロスイレースを両立させることが出来ることが判る。

【0108】次に、シフト量を一定とし、Bi置換量を変えた場合の効果を示す。図12は、擬二元組成線mからのシフト量を2.5%としたGeSbTeBi合金において、SbのBiによる置換量を0から6原子%まで

変化させた結果を示す。図12から、次のことがわかる。

【0109】即ち、Bi置換量が少ない場合は、クロスイレースは良好であるが、EERが悪い。置換量を増すと、クロスイレースは悪化せずにEERが向上する。更に置換量を増すと、若干クロスイレースが悪化の傾向を示すが、置換量2~15原子%の範囲内の領域では十分な性能を有していた。

【0110】次に、本発明の第3の実施態様に係る、GeSbTeSn合金からなる記録膜を用いた記録媒体について説明する。

【0111】図13は、擬二元合金組成線mからのシフト量とEERおよびクロスイレースとの関係を示す図である。ここでシフト量の定義は前記のGeSbTeBi合金系と同様であるが、GeSbTeSn合金ではGe₄₀Sb₈Te₅₂のGeを一部Snで置換したGe₂₈Sb₈Te₅₂Sn₁₂を基準すなわちシフト量0%とする。擬二元合金組成線からシフトしたGeSbTe合金組成において、Geの一部をSnで置換し、置換量がGeSbTeSn全体の12原子%になるよう調整した組成を本実施形態とした。

【0112】組成のシフトは、図9において、擬二元合金組成線から右上の方向(+)と左下の方向(-)の両方で行い、+方向-方向共に同等の結果を得た。図13では煩雑を避ける為、+方向へシフトさせた場合のみを描いてある。

【0113】図13において、横軸はシフト量、縦軸はEERおよびクロスイレースを示し、折れ線Aは、本実施形態に係る、GeSbTeSn合金からなる記録膜を使用した記録媒体のEER、折れ線Bは、本実施形態に係る、GeSbTeSn合金からなる記録膜を使用した記録媒体のクロスイレース、折れ線Cは、従来技術のGeSbTe合金からなる記録膜を使用した記録媒体のEER、折れ線Dは、従来技術のGeSbTe合金からなる記録膜を使用した記録媒体のクロスイレースを各々示している。

【0114】本実施形態に係る、GeSbTeSn合金からなる記録膜を使用した記録媒体においては、シフト量が0.5原子%未満ではEERは良好なものの、クロスイレースがGeSbTe三元合金からなる記録膜を使用した記録媒体の場合に比べ、殆ど改善されていなかった。しかし、本実施形態における0.5原子%以上のシフト量では、EERは変わらず、クロスイレースがさらに改善された。しかし、シフト量が5原子%を上回ると、クロスイレースは良好な値を示すものの、EERは不十分な値を示した。

【0115】従って、本実施形態では、シフト量0.5~5原子%の範囲において、EER、クロスイレース共に良好な値をしめすことが判る。これに対し、従来技術のGeSbTe記録膜を使用した媒体においては、上述

したとおり、擬二元合金組成から組成を僅かでもシフトすると、EERが急峻に低下してしまい、実用的な特性が得られない。以上のような振る舞いは、GeSbTeBi合金からなる記録膜と同様である。

【0116】次に、GeSbTeSnに関しても、シフトの基準となる擬二元合金組成線上でのGeTeとSb₂Te₃の比率を色々変えながら、各々の擬二元組成に対するシフト量を変えて同様の実験を行った。GeSbTeSn記録膜を有する媒体でシフト量4.0原子%でのGeTe組成比に対するEER、クロスイレースを図14にまとめて示す。

【0117】図14に示すように、GeTe比が22.2原子%未満の領域、言い換えればGe₂Sb₂Te₅よりもSb₂Te₃が多い組成領域では、EERは良好な値を示すが、クロスイレースは不十分であること、また、GeTe比が45原子%を超える領域では、クロスイレースは低い良好な値を示すが、EERが不十分な値となることが判る。

【0118】この理由は、GeTe比が22.2原子%未満では、組成を擬二元合金組成線mからシフトさせても、Gを低く抑える事が出来なくなったため、およびGeTeが45原子%を超えると、Sn置換を行ってもNを高い値に保持出来なくなったためと考えられる。

【0119】従って、本発明で規定する、GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ擬二元合金組成線m上の(GeTe)₂-(Sb₂Te₃)点Xを通り、擬二元合金組成線に垂直な直線pよりもGeTe成分に富む側にあり、かつ(GeTe)₄₅-(Sb₂Te₃)₂点Yを通り、擬二元合金組成線mに垂直な直線qよりもSb₂Te₃成分に富む側にある組成領域において、適切なシフト量を有する範囲でのみ、良好なEERと狭トラックピッチでも十分に低いクロスイレースとを両立させることが出来ることが判る。なお、図14では、シフト量が4.0原子%の場合を例示したが、シフト量が0.5~5.0原子%の範囲内において、図14と同等の結果が得られた。

【0120】以上のような、Sn置換量を変えた場合の振る舞いは、Sn置換しない場合はクロスイレースは良いがEERが悪く、Sn置換量を増すとクロスイレースが悪化しないままEERが向上するので、これらの点でGeSbTeBi合金と同様であった。やはりSn置換量を過大にすると、クロスイレースが若干悪化する傾向であったが、置換量2~20原子%の組成領域では、使用上好適な範囲にとどまった。

【0121】以上の第2および第3の実施形態では、記録層の上および/または下に結晶化を促進する層がない場合について説明したが、第1の実施形態におけるように、たとえばGeNなどの結晶化促進層を用いることで、固相結晶化がさらに促進され、より高いEERを得ることが可能である。

【0122】以上説明した第1~第3の実施形態において、記録媒体の各層の膜厚は、特に限定されないが、記録時に結晶成長の起こる温度帯を速やかに通過すると共に、消去時に核生成の起こる温度帯に長く保持される上では、光入射面側からの順番で、記録層の膜厚が5~30nm、第2の干渉膜の膜厚が40nm以下、反射層の膜厚が50nm以上であるのが良い。このようにすることで、特に、記録時の過度な結晶成長を効率良く防止することが出来る。

【0123】更に好ましくは、第2の干渉膜の膜厚を10~40nm、反射層の膜厚を50~200nmとするのが良く、このようにすることで、効率良く核生成温度帯での保持時間を長くすることが出来、EERを高い値に保持することが可能となる。

【0124】以上の第1~第3の実施形態は、基本的に、結晶化促進層を有する、または有しない相変化記録媒体の好適な組成範囲を規定するものであり、上述の例では記録層と結晶化促進層以外には、干渉層と反射層とを具備する例について説明したが、これらの他に、吸収率比を調整するための層などを設けてもよい。

【0125】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の相変化光記録媒体によれば、十分に高いEERのみならず、狭トラックピッチでも十分に低いクロスイレースを実現することが出来るので、格段の記録密度向上に寄与することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る相変化光記録媒体の構成を示す断面図。

【図2】クロスイレースの要因を模式的に示す図。

【図3】クロスイレースと有効消去比のメカニズムを説明する図。

【図4】本発明の第1の実施形態に係る相変化光記録媒体の記録層を構成するGeSbTe合金の好適な組成範囲を示す三元相図。

【図5】本発明の第1の実施形態における、三元相図の擬二元合金組成線からのシフト量とEERおよびクロスイレースの関係を示す特性図。

【図6】本発明の第1の実施形態に係る相変化光記録媒体の記録層を構成するGeSbTe合金のGeTe組成比に対するEER、クロスイレースを示す特性図。

【図7】本発明の第2の実施形態に係る相変化光記録媒体の構成を示す断面図。

【図8】本発明の第2の実施形態に係る相変化光記録媒体の記録層を構成するGeSbTeBi合金の好適な組成範囲を示す三元相図。

【図9】本発明の第3の実施形態に係る相変化光記録媒体の記録層を構成するGeSbTeSn合金の好適な組成範囲を示す三元相図。

【図10】本発明の第2の実施形態における、三元相図

21

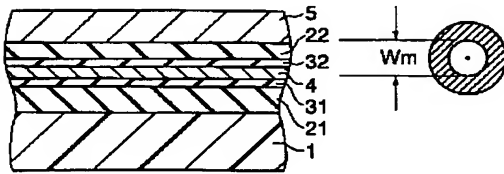
の擬二元合金組成線からのシフト量とEERおよびクロスイレースの関係を示す特性図。

【図11】本発明の第2の実施形態に係る相変化光記録媒体の記録層を構成するGeSbTeBi合金のGeTe組成比に対するEER、クロスイレースを示す特性図。

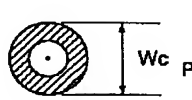
【図12】本発明の第2の実施形態における、GeSbTeBi合金のSbのBiによる置換量と、EERおよびクロスイレースの関係を示す特性図。

【図13】本発明の第3の実施形態における、三元相図の擬二元合金組成線からのシフト量とEERおよびクロスイレースの関係を示す特性図。

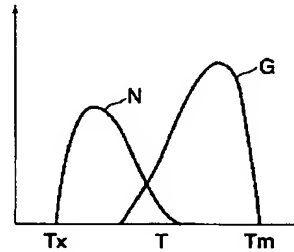
【図1】



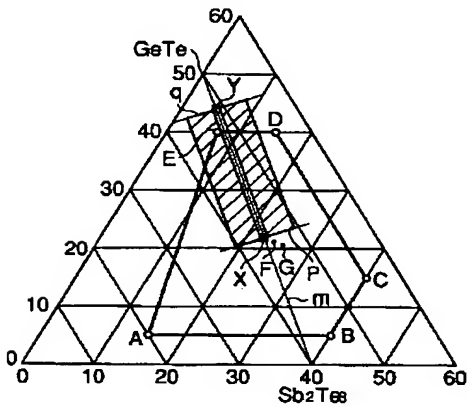
【図2】



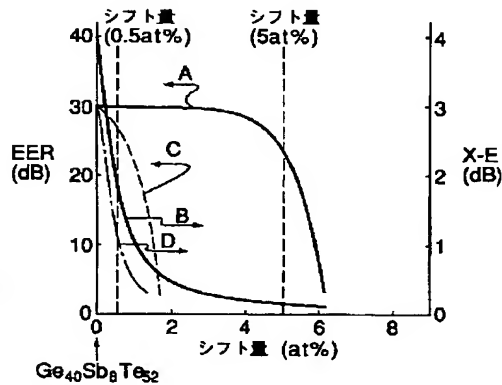
【図3】



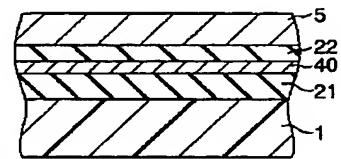
【図4】



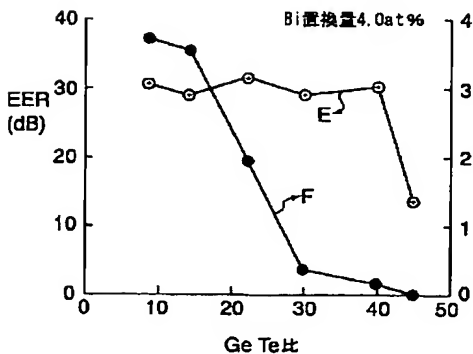
【図5】



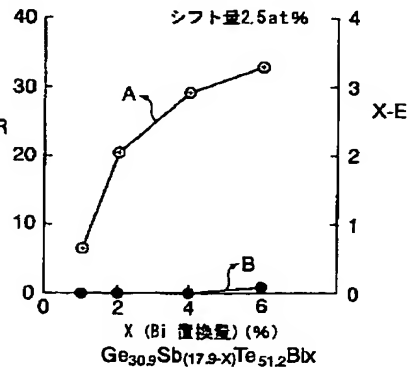
【図7】



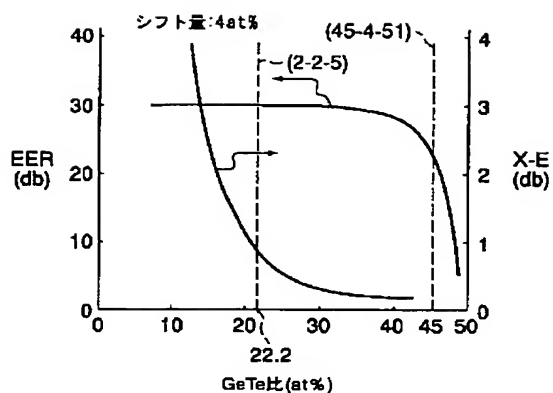
【図11】



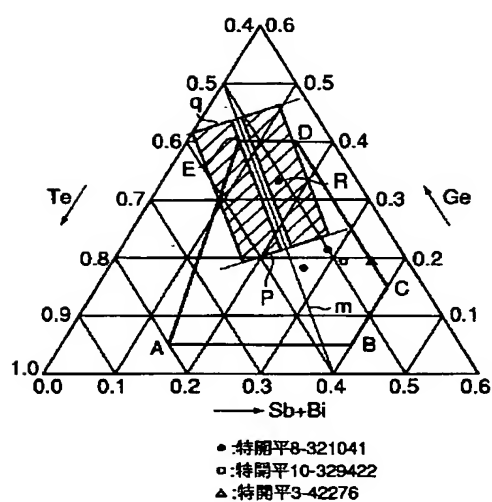
【図12】



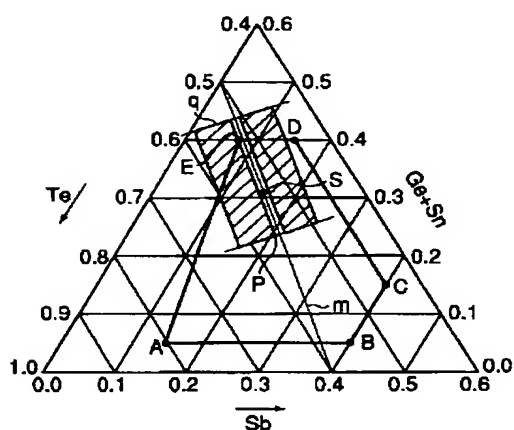
【図6】



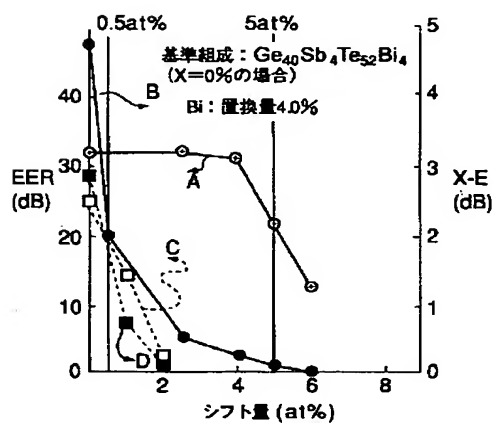
【図8】



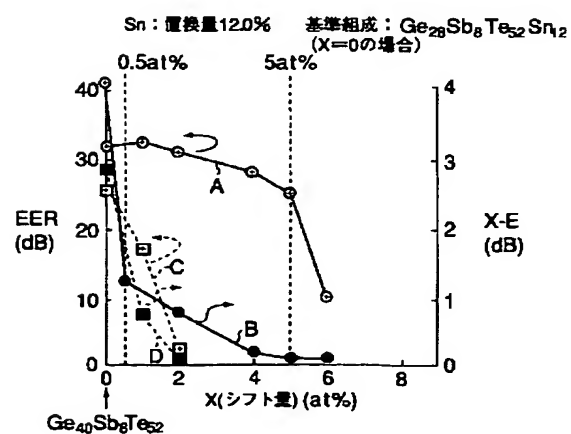
【図9】



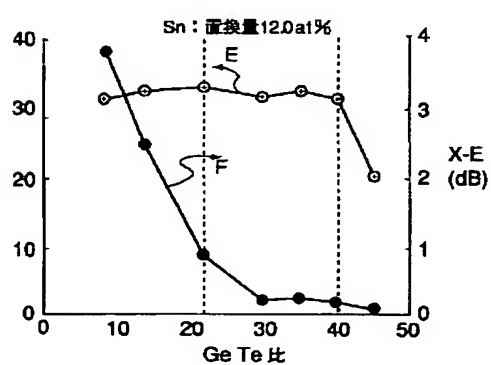
【図10】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8	B 4 1 M 5/26	X

(72) 発明者	市原 勝太郎	(72) 発明者	大間知 範威
	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株		神奈川県川崎市幸区柳町 70 番地 株式会社
	式会社東芝研究開発センター内		東芝柳町事業所内
(72) 発明者	中村 直正	F ターム (参考)	2H111 EA04 EA23 EA31 FA11 FA25
	神奈川県川崎市幸区柳町 70 番地 株式会社		FA28 FB05 FB09 FB10 FB12
	東芝柳町事業所内		FB30
			5D029 JA01 JB03 JB05 JB35 JC20